

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-303251

(P2001-303251A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト\* (参考)

C 2 3 C 16/44

C 2 3 C 16/44

A 4 K 0 3 0

H 0 1 L 21/285

H 0 1 L 21/285

Z 4 M 1 0 4

3 0 1

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-59969 (P2001-59969)

(22) 出願日 平成13年3月5日 (2001. 3. 5)

(31) 優先権主張番号 0 0 P 2 0 9 9 6

(32) 優先日 平成12年4月20日 (2000. 4. 20)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 全 麟 相

大韓民国京畿道水原市八達区仁溪洞371-

1 番地 三星アパート103棟1708号

(72) 発明者 姜 尚 範

大韓民国ソウル特別市瑞草区盤浦本洞1069

番地 盤浦アパート15棟202号

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

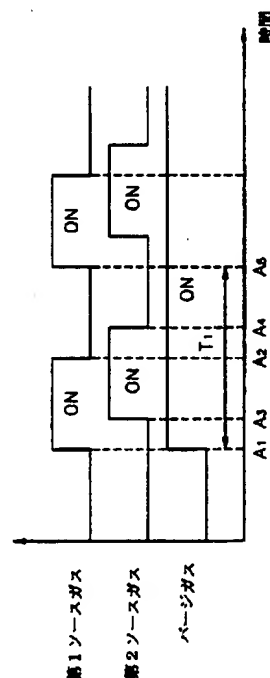
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 原子層蒸着装置のチャンバにローディングされた半導体基板の全面にA<sub>1</sub>時点からA<sub>2</sub>時点まで第1ソースガスをパルスングする段階、及び前記第1ソースガスと反応する第2ソースガスを前記半導体基板の全面にA<sub>3</sub>時点からA<sub>4</sub>時点までパルスングし、所定厚さの障壁金属膜を形成する段階を含むのであるが、A<sub>3</sub>はA<sub>1</sub>よりは遅いか同じでA<sub>2</sub>よりは早いか同じであることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 原子層蒸着装置のチャンバにローディングされた半導体基板の全面にA<sub>1</sub>時点からA<sub>2</sub>時点まで第1ソースガスをパルシングする段階と、

(b) 前記第1ソースガスと反応する第2ソースガスを前記半導体基板の全面にA<sub>3</sub>時点からA<sub>4</sub>時点までパルシングし、所定厚さの障壁金属膜を形成する段階を含むのであるが、A<sub>3</sub>はA<sub>1</sub>よりは遅いか同じであり、A<sub>2</sub>よりは早いか同じであることを特徴とする原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項2】 前記A<sub>4</sub>はA<sub>2</sub>より遅いか同じであることを特徴とする請求項1に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項3】 前記半導体基板の全面にA<sub>1</sub>より早いと同じ時点からパージガスを流すことを特徴とする請求項1に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項4】 前記半導体基板の全面にA<sub>1</sub>よりは遅くA<sub>3</sub>よりは早いか同じ時点からパージガスを流すことを特徴とする請求項1に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項5】 前記第1ソースガスはハロゲン族元素と高融点の金属元素を含み、前記第2ソースガスは窒素を含むことを特徴とする請求項1に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項6】 前記(b)段階以後に、

(c1) 所定時間前記半導体基板の全面にパージガスを流す段階をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項7】 所望の厚さに障壁金属膜を形成するために、前記(a)及び(b)段階と(c1)段階を含むガス供給スキームを1サイクルとし、前記サイクルを反復することを特徴とする請求項6に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項8】 前記(b)段階以後に、

(c2) 前記所定厚さの障壁金属膜内に封入された不純物を除去するために、前記半導体基板の全面にパージガスを流しつつ不純物除去ガスをパルシングする段階をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項9】 前記不純物除去ガスはNH<sub>3</sub>ガスであることを特徴とする請求項8に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項10】 所望の厚さに障壁金属膜を形成するために、前記(a)及び(b)段階と(c2)段階とを含むガス供給スキームを1サイクルとし、前記サイクルを反復することを特徴とする請求項8に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項11】 A<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>はそれぞれA<sub>3</sub>及びA<sub>4</sub>と同

一であることを特徴とする請求項1に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項12】 (a) 原子層蒸着装置のチャンバにローディングされた半導体基板の全面にB<sub>1</sub>時点からB<sub>2</sub>時点まで第1ソースガスをパルシングする段階と、

(b) 前記第1ソースガスと反応する第2ソースガスを前記半導体基板の全面にB<sub>3</sub>時点からB<sub>4</sub>時点までパルシングし、所定厚さの障壁金属膜を形成する段階と、

(c) 前記障壁金属膜内に含まれた不純物を除去するために前記半導体基板の全面に不純物除去ガスをB<sub>5</sub>時点からB<sub>6</sub>時点までパルシングする段階とを含むのであるが、B<sub>3</sub>はB<sub>2</sub>よりは遅くB<sub>5</sub>はB<sub>4</sub>より遅いことを特徴とする原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項13】 前記半導体基板の全面にB<sub>1</sub>より早いと同じ時点からパージガスを流すことを特徴とする請求項12に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項14】 前記半導体基板の全面にB<sub>1</sub>よりは遅くB<sub>2</sub>よりは早いか同じ時点からパージガスを流すことを特徴とする請求項12に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項15】 前記第1ソースガスはハロゲン族元素と高融点の金属元素を含み、前記第2ソースガスは窒素を含むことを特徴とする請求項12に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項16】 所望の厚さに障壁金属膜を形成するために、前記(a)段階ないし(c)段階を含む一連のガス供給スキームを1サイクルとし、前記サイクルを反復することを特徴とする請求項12に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【請求項17】 前記不純物除去ガスはNH<sub>3</sub>ガスであることを特徴とする請求項12に記載の原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体素子の製造方法に係り、詳細には原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の製造においては、互いに隣接する物質膜間の相互拡散や化学反応を抑制するために隣接する物質膜を直接的に接触させず、障壁金属膜(TiN膜、Ta<sub>2</sub>N膜、WN膜など)を媒介として間接的に接触させる場合がある。たとえば、COB(Capacitor Over Bitline)構造を持つ半導体メモリ素子の製造においては、通常、コンデンサの下部電極とコンタクトプラグ間、コンデンサ誘電膜とコンデンサの上部電極間、導電ラインとその周囲の絶縁膜間、ビアコンタクトとその周囲の絶縁膜間などに障壁金属膜を介在させるようにな

る。

【0003】ところが、最近半導体素子の集積度が高まるにつれ、障壁金属膜が蒸着される被蒸着表面（障壁金属膜が蒸着される物質膜表面を意味する）の表面トポロジ(topology)が限界以上に増加し、スパッタリング方法のような物理的蒸着方法で障壁金属膜を製造する場合、障壁金属膜の段差塗布性が低くなる問題点がある。従って、表面トポロジが大きい被蒸着表面に障壁金属膜を形成するためには、段差塗布性にすぐれた工程を必要とするようになる。これにより、化学気相蒸着(CVD)方法による障壁金属膜（以下、「CVD-障壁金属膜」という）の製造工程が提案された。

【0004】CVD-障壁金属膜の製造工程は、通常金属ソースガスとしてClのようなハロゲン族元素が含まれた前駆体を使用する。前記CVD-障壁金属膜の製造工程は障壁金属膜を早く蒸着できる長所がある一方、前駆体内に含まれたハロゲン族元素が障壁金属膜内から全く抜け出られず、不純物として膜内に残ってしまう短所がある。このように障壁金属膜内に不純物として残るようになるハロゲン族元素は隣接物質膜（たとえば、アルミニウムよりなる導電ライン）の腐食を引き起こすこともあり、障壁金属膜自体の比抵抗を増加させることもある。従って、障壁金属膜内に残るハロゲン族元素の含有量を減らし障壁金属膜自体の比抵抗を下げるのが要求されるのであるが、このためには高い温度でCVD-障壁金属膜の製造工程が行わねばならない。たとえば、 $TiCl_4$ を金属ソースガスとして使用するCVD-障壁金属膜の製造工程にて、 $200\mu\Omega\cdot cm$ 以下の比抵抗を得るためには最小限 $675^\circ C$ の蒸着温度が必要になる。しかし、 $600^\circ C$ 以上の高い蒸着温度にて障壁金属膜を製造するようになれば、障壁金属膜下に形成された下地層のサーマルバジェット(thermal budget)が大きくなり、熱応力が生じるなどの付随的な問題点が伴われるようになる。特に、SiコンタクトやビアコンタクトにCVD-障壁金属膜を適用するためには $500^\circ C$ 以下の蒸着温度が要求されるために低温で行われるCVD-障壁金属膜の製造工程は必須である。 $TiCl_4$ のような金属ソースガスを使用する低温蒸着技術としては、MH(methyl hydrazine)を金属ソースガスにさらに添加する方法があるが、この場合に障壁金属膜の段差塗布性が落ちる短所がある。

【0005】このように $TiCl_4$ のような金属ソースガスを前駆体として利用するCVD-障壁金属膜の製造工程の問題を解決するための一方法では、TDEAT(tetrakis diethyl amino Ti)、TDMAT(tetrakis dimethylamino Ti)などの有機金属系の前駆体を使用するMOCVD-障壁金属膜の製造工程がある。前記MOCVD-障壁金属膜の製造工程はClによる問題点を発生させずにCVD-障壁金属膜の製造工程より低温にて工程を行うことが可能であるという長所がある。しかし、M

OCVD-障壁金属膜はその膜内に不純物として炭素が多量に封入されていて高い比抵抗を示し、 $TiCl_4$ のような金属ソースガスを前駆体として使用して製造された障壁金属膜より段差塗布性が不良であるという短所がある。

【0006】 $TiCl_4$ のような金属ソースガスを前駆体を利用するCVD-障壁金属膜の製造工程の問題を解決するための他の方法として、障壁金属膜を形成した後、不純物除去ガスで半導体基板の全面をフラッシングする方法がある。しかし、この方法でフラッシングする不純物除去ガスの流量はCVD工程中に使われる反応ガスの流量より数十ないし数百倍であるゆえに、チャンバ内の圧力などの工程条件を制御するのに長時間がかかって全体工程時間が伸びる短所がある。

【0007】一方、Clによる問題点を克服するための他の方法としては、原子層蒸着方法(ALD)による障壁金属膜の形成方法が試みられている。しかし、従来のALD方法による障壁金属膜の形成方法はCVD方法よりClの含有量を減らしつつも低温にて工程進行が可能であるという長所がある一方、化学的吸着だけが蒸着メカニズムとして利用されるので、大量生産が要求される半導体素子の製造工程に適用するには蒸着速度があまり遅いという短所がある。たとえば、 $TiN$ 膜を化学気相蒸着方法により形成する場合、膜蒸着速度は工程条件により異なるだろうが、約数百 $\text{\AA}/\text{min}$ であるに対して、従来のALD方法により形成する場合、膜蒸着速度は $100\text{\AA}/\text{min}$ 未満と化学気相蒸着方法に比べて膜蒸着速度が相対的に非常に遅いという短所を持っている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明がなそうとする技術的課題は、従来より膜蒸着速度を向上させることができるALD方法を利用した障壁金属膜製造方法を提供することである。

【0009】本発明がなそうとする他の技術的課題は、従来より膜内に不純物が少なく封入されるようにするALD方法を利用した障壁金属膜製造方法を提供することである。

【0010】本発明がなそうとする他の技術的課題は、従来より膜蒸着速度を向上させることができるだけでなく、膜内に不純物が少なく封入されるようにするALD方法を利用した障壁金属膜製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記技術的課題を達成するための本発明によるALD方法を利用した障壁金属膜製造方法は、(a)原子層蒸着装置のチャンバにローディングされた半導体基板の全面に $A_1$ 時点から $A_2$ 時点まで第1ソースガスをパルシングする段階、及び(b)前記第1ソースガスと反応する第2ソースガスを前記半導

体基板の全面に $A_3$ 時点から $A_4$ 時点までパルシングし、所定厚さの障壁金属膜を形成する段階を含むのであるが、 $A_3$ は $A_1$ よりは遅いか同じで $A_2$ よりは早いと同じであることを特徴とする。

【0012】前記 $A_4$ は $A_2$ より遅いか同じであることが望ましい。

【0013】前記半導体基板の全面に $A_1$ より早いと同じ時点からパージガスを流せる。

【0014】前記半導体基板の全面に $A_1$ よりは遅くて $A_3$ よりは早いと同じ時点からパージガスを流せる。

【0015】前記第2ソースガスパルシング段階後に、(c)所定時間前記半導体基板の全面にパージガスを流しつつ不純物除去ガスをパルシングする段階をさらに含むことができる。

【0016】前記障壁金属膜を所望の厚さに形成するために、前記(a)段階ないし(c)段階を含む一連のガス供給スキームを1サイクルとして前記サイクルを反復できる。

【0017】前記不純物除去ガスはアンモニアガスでありうる。

【0018】前記第1ソースガスはハロゲン族元素と高融点の金属元素を含み、前記第2ソースガスは窒素元素を含むことができる。前記パージガスはアルゴンガスのような不活性ガスでありうる。

【0019】前記第1及び第2ソースガスのパルシング開始時点とパルシング終了時点は互いに同一でありうる。換言すれば、 $A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ $A_3$ 及び $A_4$ と同一でありうる。

【0020】前記他の技術的課題を達成するための本発明による原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜製造方法は、(a)原子層蒸着装置のチャンバにローディングされた半導体基板の全面に $B_1$ 時点から $B_2$ 時点まで第1ソースガスをパルシングする段階、(b)前記第1ソースガスと反応する第2ソースガスを前記半導体基板の全面に $B_3$ 時点から $B_4$ 時点までパルシングし、所定厚さの障壁金属膜を形成する段階、及び(c)前記所定厚さの障壁金属膜内に含まれた不純物を除去するために前記半導体基板の全面に不純物除去ガスを $B_5$ 時点から $B_6$ 時点までパルシングする段階を含むのであるが、 $B_3$ は $B_2$ より遅く $B_5$ は $B_4$ より遅いことを特徴とする。

【0021】前記半導体基板の全面に $B_1$ より早いと同じ時点からパージガスを流せる。

【0022】前記半導体基板の全面に $B_1$ よりは遅くて $B_2$ よりは遅いか同じ時点からパージガスを流せる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面を参照して本発明によるALD方法を利用した障壁金属膜製造方法に関する望ましい実施形態を詳細に説明する。しかし、本発明の実施形態はさまざまな他の形に変形でき、本発明の範囲が以下に説明する実施形態に限定されると解釈さ

れてはならない。以下の図面を参照した説明は関連した産業技術分野にて平均的知識を持った者に本発明をより完全に説明するために提供されるのである。

【0024】<第1実施形態>本発明の第1実施形態によるALD方法を利用した障壁金属膜の製造方法はまず、ALD装置のチャンバ(図示せず)に半導体基板(図示せず)をローディングする。前記半導体基板には所定の縦横比を持つ開口が形成されていることがある。前記開口には後続工程にてワードライン、ビットラインなどの導電ライン、コンタクトプラグ、ビアコンタクト、コンデンサ上部電極などが形成される。半導体基板がローディングされた後には、図1に図示されるようなスキームで、第1及び第2ソースガスとパージガスとがチャンバ内に供給される。

【0025】一方、障壁金属膜は通常高融点金属と窒素とを含む2元系以上の化合物よりなる。このような障壁金属膜の代表的な例としては、TiNを挙げることができる。以下にて述べる第1実施形態では障壁金属膜としてTiN膜を形成する。

【0026】具体的に図1を参照すれば、まず $A_1$ 時点から $A_2$ 時点まで半導体基板の全面にパージガスを流して流しつつ第1ソースガスをパルシングする。ここで、パルシングされた前記第1ソースガスは半導体基板の全面の表面トポロジにより化学的及び物理的に吸着されるようになる。一方、前記第1ソースガスがパルシングされる間、パージガスを半導体基板の全面に流すようになるので、物理的に吸着された第1ソースガスのうち一部はパージガスにより除去されてチャンバ外部に排出される。一方、図1にて前記パージガスを流す時点は $A_1$ になっている。しかし、前記パージガスは $A_1$ 時点より早いと同じ時点から流すこともあり、 $A_1$ 時点よりは遅くて $A_3$ 時点より早いと同じ時点から流すこともある。

【0027】前記第1ソースガスとしては、障壁金属膜(TiN)の構成元素のうち高融点の金属元素(Ti)を含むガスを使用する。たとえば、前記第1ソースガスとしてはTiCl<sub>4</sub>ガスを使用する。もちろん、TiCl<sub>4</sub>ガス以外にもTiを含みつつ後続でパルシングされる第2ソースガスと反応できるものならばいかなる物質でも前記第1ソースガスとして使用できることは本発明が属する技術分野にて通常の知識を持った者に当然である。たとえば、TDMAT、TDEATなどの金属有機系ガスが第1ソースガスとして使われうる。前記パージガスとしてはアルゴンのような不活性ガスを使用する(以下同一)。

【0028】次いで、 $A_3$ 時点から $A_4$ 時点まで半導体基板の全面にパージガスを流しつつ第1ソースガスと反応できる第2ソースガスをパルシングする。ただ、 $A_3$ は $A_1$ より遅いか同じであり $A_2$ より早いと同じであり、 $A_4$ は $A_2$ より遅いか同じである( $A_1 \leq A_3 \leq A_2$ 、 $A_2 \leq A_4$ )。

4、 $A_1 \neq A_2$ 、及び $A_3 \neq A_4$ ）。換言すれば、前記第2ソースガスは少なくとも第1ソースガスの供給が終了する前または終了すると同時に半導体基板の全面にパルシングされ始め、第1ソースガスのパルシングが終了した以後または終了すると同時にパルシングが停止する。前記第2ソースガスがパルシングされた以後には $A_4$ 時点から $A_5$ 時点まで半導体基板の全面にバージガスだけを流し、第1ソースガスと第2ソースガスの反応で派生した副産物をチャンバの外部に排出させる。一方、図面にて具体的に図示しなかったが、 $A_1 = A_3$ 及び $A_2 = A_4$ の場合には、第1及び第2ソースガスが同じ時間同時にパルシングされる。

【0029】前記第2ソースガスとしては、障壁金属膜(TiN)の非金属元素(N)を含むガスを使用する。たとえば、前記第2ソースガスとして $\text{NH}_3$ ガスを使用する。もちろん、前記第2ソースガスとしては $\text{NH}_3$ ガス以外にも前記第1ソースガスと反応性があり窒素元素を含んでいるものならばどのようなものであれ使われることは本発明が属する技術分野にて通常の知識を持った者に自明である。たとえば、第2ソースガスとして $\text{N}_2$ を使用することもできる。

【0030】前記のようなスキームで第2ソースガスをパルシングすれば障壁金属膜(TiN)のメカニズムはこれ以上ALDモード(ここで、ALDモードというのは半導体基板の全面に化学的に吸着された第1ソースガスだけが第2ソースガスと反応する場合を意味する)だけではなくなされるようになる。なぜなら、半導体基板の全面に物理的に吸着された第1ソースガスがバージガスにより完全に除去されていない状態で前記第2ソースガスのパルシングが開始するためである。これにより、第2ソースガスは半導体基板の全面に化学的に吸着された第1ソースガスだけではなく、物理的に吸着された第1ソースガスとも反応するようになる。従って、第1ソースガスのうち半導体基板の全面に化学的に吸着されたことは、ALDモードにて第2ソースガスと反応するようになり、物理的に吸着された第1ソースガスのうちバージガスにより除去されていない部分は、CVDモード(ここで、CVDモードというのは半導体基板の全面に物理的に吸着された第1ソースガスが第2ソースガスと反応する場合を意味する)で第2ソースガスと反応するようになる。その結果、100%段差塗布性を提供するALDモードの長所と蒸着速度が速いCVDモードが有機的に相互に結びつくことにより、段差塗布性は実質的に100%を維持しつつ障壁金属膜(TiN)の蒸着速度を従来の方法より向上させることができるようになる。このような障壁金属膜(TiN)膜の蒸着速度向上が半導体素子の生産性を向上させることは自明である。

【0031】一方、CVD方法のようにCVDモードだけで進行する工程により障壁金属膜(TiN)が蒸着されれば、膜内の不純物(CI)含有量が増加するので高

温工程が必要であるということはすでに説明した。しかし、第1実施形態では第1ソースガスと第2ソースガスとが反応する間( $A_3$ 時点から $A_4$ 時点まで)及び第2ソースガスのパルシングが終了した以後にも所定時間( $A_4$ 時点から $A_5$ 時点まで)不活性ガスで半導体基板の全面をバージする方式で反応副産物から派生した不純物ガス( $\text{HCl}$ 、 $\text{TiCl}_4$ )をチャンバ外部に排出する。その結果、蒸着された膜内で不純物(CI)が全く抜け出られなく膜内に封入される問題が防止される。すなわち、通常不純物の含有量を減らすためには高温が要求されるCVD方法のメカニズムがALD方法のメカニズムと結びついたにもかかわらず、ALDモード水準の低温工程(たとえば、 $450^\circ\text{C}$ ないし $500^\circ\text{C}$ の間)が可能になるのである。これにより、障壁金属膜の下部に存在する下地膜のサーマルバジェットが減少するだけではなく熱応力による機械的ストレスの誘発が防止される。

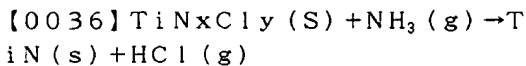
【0032】第1実施形態では $A_1$ 時点から $A_5$ 時点までが1サイクル( $T_1$ )であり、所望の膜厚に障壁金属膜を形成するためには前記サイクル( $T_1$ )を所定回数ほど反復すればよい。この時、1サイクルで形成するTiN膜の厚さは第1及び第2ソースガス、バージガス及び不純物除去ガスの工程レシピにより調節される。

【0033】一方、前記第1実施形態において不純物(CI)が障壁金属膜(TiN)内に封入されるのをよりはっきりと防止するために、不純物除去ガスのパルシング段階をさらに具備できる。

【0034】すなわち、図2に図示されるように、第2ソースガスをパルシングした後で、半導体基板の全面にバージガスを流した状態で $A_6$ 時点から $A_7$ 時点まで不純物除去ガスをパルシングできる。前記不純物除去ガスは、第1及び第2ソースガス間の反応時に、障壁金属膜内に封入された不純物と反応(たとえば、還元反応)して外部に排出させる作用をする。しかも、 $A_1$ 時点から $A_4$ 時点を経つつ形成する障壁金属膜の厚さは $10\text{Å}$ ないし $20\text{Å}$ 程度と非常に薄いために、不純物除去ガスが膜内に容易に広がりえて不純物と不純物除去ガスとの反応が容易である。従って、障壁金属膜の製造を完了した後で不純物除去ガスのフラッシングにより不純物を除去する従来方法に比べて、相対的に非常に小さな流量だけでも1サイクル( $T_1$ )にて形成する障壁金属膜で不純物(CI)を除去することが可能になる。このように、不純物除去ガスのパルシング段階が第1実施形態にさらに含まれれば、障壁金属膜内の不純物含有量をより一層減少させることができるようになる。

【0035】前記不純物除去ガスとしては $\text{NH}_3$ ガスを使用する。このような場合、前記第2ソースガスと不純物除去ガスの物質種類が同一なので、不純物除去ガス供給のためのガス供給ラインを原子層蒸着装置のチャンバに追加して設置しなくてもよい。すなわち、不純物除去ガスのパルシングは第2ソースガスを $A_6$ 時点から $A_7$ 時

点まで追加して一度さらにバルシング（I参照）すればいいのである。もちろん、 $\text{NH}_3$ ガス以外の物質を不純物除去ガスとして使用する場合には、第1及び第2ソースガスを供給するラインとは別途に、ガス供給ラインが必要であることはもちろんである。半導体基板の全面に不純物除去ガスとしてバルシングされた $\text{NH}_3$ は $\text{A}_1$ 時点から $\text{A}_4$ 時点を経つつ形成された障壁金属膜で拡散して膜内に含まれた不純物（C1）と下記化学式のように反応し、不純物（C1）をガス（HCl）の形で障壁金属膜外に排出させる。



前記不純物除去ガスは $\text{NH}_3$ ガスだけに限定されるのではなく、不純物（C1）と反応してガス状の化合物を形成できる物質ならばいかなるものでも前記不純物除去ガスとして使われうる。 $\text{NH}_3$ 以外の物質が不純物除去ガスとして使われる場合、前記化学式で提示されたものとは異なるメカニズムで障壁金属膜内に含まれた不純物（C1）が除去されることは当然である。

【0037】＜第2実施形態＞本発明による第2実施形態は従来のALD方法を利用した障壁金属膜製造方法より不純物の含有量をより一層減少させることができる技術的手段を提供する。あわせて、前記第2実施形態は不純物の含有量を減少させることができるだけでなく、障壁金属膜の蒸着速度を向上させることができる技術的手段も提供する。第2実施形態は前記第1実施形態と同じようにTiN膜を障壁金属膜として形成する場合に関するものである。

【0038】図3を参照すれば、本発明による第2実施形態は、前記第1実施形態と同様に、まず半導体基板（図示せず）を原子層蒸着装置のチャンバ（図示せず）にローディングする。それから、 $\text{B}_1$ 時点から $\text{B}_2$ 時点まで前記半導体基板の全面にバージガスを流しつつ第1ソースガスをバルシングする。すると、半導体基板の全面の表面トポロジにより第1ソースガスが化学的及び物理的に吸着される。図3にはバージガスを流す時点が $\text{B}_1$ と図示されている。しかし、バージガスは $\text{B}_1$ より早いか同じ時点から流すこともでき、 $\text{B}_1$ よりは遅くて $\text{B}_2$ よりは早いか同じ時点から流すこともある。次いで、 $\text{B}_2$ 時点から $\text{B}_3$ 時点までバージガスを半導体基板の全面に流し物理的に吸着されている第1ソースガスを除去する。そうしてから、 $\text{B}_3$ 時点から $\text{B}_4$ 時点まで半導体基板の全面にバージガスを流しつつ第2ソースガスをバルシングする。その次に、 $\text{B}_4$ 時点から $\text{B}_5$ 時点まではバージガスを半導体基板の全面に流し第1ソースガスと第2ソースガスとの反応で発生した副産物をチャンバの外部に排出させる。次いで、 $\text{B}_5$ 時点から $\text{B}_6$ 時点まで半導体基板の全面にバージガスを流しつつ不純物除去ガスをバルシングする。このように、不純物除去ガスをバルシングすれば $\text{B}_1$ 時点から $\text{B}_4$ 時点までのガス供給スキ-

ムで形成された障壁金属膜から不純物が除去される。その後、 $\text{B}_6$ 時点から $\text{B}_7$ 時点までは半導体基板の全面にバージガスを流し不純物除去ガスと不純物との反応で誘発された副産物をチャンバの外部に排出する。このように、不純物除去ガスをバルシングすることにより不純物が障壁金属膜から除去されるメカニズムは第1実施形態にてすでに説明した。ここで、第1ソースガス、第2ソースガス及び不純物除去ガスとして使用できる物質は前記第1実施形態の場合と実質的に同一である。

【0039】一方、第1実施形態と同様に前記第2ソースガスと不純物除去ガスの物質種類が同一な場合、不純物除去ガス供給のためのガス供給ラインを原子層蒸着装置のチャンバに追加して設置しなくてもよい。すなわち、不純物除去ガスのバルシングは第2ソースガスを $\text{B}_5$ 時点から $\text{B}_6$ 時点まで追加してもう一度バルシング（I参照）すればよいのである。もちろん、 $\text{NH}_3$ ガス以外の物質を不純物除去ガスとして使用する場合には、第1及び第2ソースガスを供給するラインとは別途にガス供給ラインが必要であることももちろんである。

【0040】本発明による第2実施形態の場合、 $\text{B}_1$ 時点から $\text{B}_7$ 時点までが1サイクル（ $\text{T}_2$ ）であり、所望の厚さに障壁金属膜を形成するためには前記サイクル（ $\text{T}_2$ ）を反復すればよい。本実施形態は第2ソースガスをバルシングした後で不純物除去ガスを追加してバルシングするので、障壁金属膜内の不純物含有量を従来より一層減少させることができる。

【0041】一方、障壁金属膜内の不純物含有量は別にしても、通常第1ソースガスと第2ソースガスのバルシングに対する工程レシビを調節すれば障壁金属膜の蒸着速度を調節できる。たとえば、第1ソースガスと第2ソースガスの供給流量を所定の方式により調節すれば、障壁金属膜の蒸着速度を増加させることができる。ところで、このような場合には障壁金属膜内の不純物含有量が増加するので第1ソースガスと第2ソースガスのバルシングレシビを膜蒸着速度を向上させる方向に変更するのに限界がある。しかし、本実施形態ではたとえ膜蒸着速度を向上させるために第1ソースガスと第2ソースガスのバルシングに対する工程レシビを調節することにより障壁金属膜内の不純物含有量を増加させるにしても、不純物除去ガスを追加してバルシングするようになるので、不純物の含有量を増加させずに障壁金属膜の蒸着速度を向上させることが可能になる。換言すれば、第1及び第2ソースガスのバルシングレシビの調節自由度が増加する。

【0042】以上では本発明の第1及び第2実施形態による技術的思想が2元素の障壁金属膜のTiNの製造に適用された場合を詳細に説明した。しかし、本発明が適用される障壁金属膜はTiN膜だけに限定されるのではない。たとえば、本発明はTa-N膜、WN膜、Al-N膜、Cr-N膜、BN膜などの他の2元素の障壁金属膜の

製造にも適用できる。このように、TiN膜以外の障壁金属膜製造に本発明が適用される場合、第1ソースガス、第2ソースガス及び不純物除去ガスとして使われるガスの種類選択は本発明が属する技術分野にて通常の知識を持った者に自明である。

【0043】たとえば、AlN膜を障壁金属膜として形成する場合、第1ソースガス、第2ソースガス及び不純物除去ガスとしてそれぞれAlCl<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>及びNH<sub>3</sub>ガスを使用できる。もちろん、第1ソースガス、第2ソースガス及び不純物除去ガスがこれに限定されないことは本発明が属する技術分野にて通常の知識を持った者に自明である。

【0044】さらに、本発明は2元系の障壁金属膜の製造だけに適用分野が限定されずに、3元系以上の障壁金属膜製造にも適用できる。たとえば、TiBN膜、TaBN膜、TiAlN膜、TaAlN膜、TiSiN膜、TaSiN膜、TiCN膜、WBNなどの製造にも本発明が応用できる。

【0045】たとえば、TiAlN膜を障壁金属膜として形成する場合に前記第1実施形態を応用すれば、半導体基板の全面にバジガスを流した状態で第1ソースガス（たとえば、TiCl<sub>4</sub>）、第2ソースガス（たとえば、TMA(TriMethyl Aluminum)）及び第3ソースガス（たとえば、NH<sub>3</sub>）を次のようなスキームでバルシングすることができる。以下、第1ソースガスはC<sub>1</sub>時点からC<sub>2</sub>時点まで、第2ソースガスはC<sub>3</sub>時点からC<sub>4</sub>時点まで、第3ソースガスはC<sub>5</sub>時点からC<sub>6</sub>時点までバルシングされたものと仮定する。

#### 【0046】第1スキーム

$C_1 \leq C_3 \leq C_2$  及び  $C_1 \leq C_5 \leq C_2$

#### 第2スキーム

$C_1 \leq C_3 \leq C_2$  及び  $C_3 \leq C_5 \leq C_4$

前記のようなスキームで第1ないし第3ソースガスをバルシングした後で半導体基板の全面に所定時間バジガスを流せば1サイクルが構成され、所望の膜厚さに障壁金属膜（TiAlN膜）を形成するためには前記サイクルを所定回数反復する。このように、前記第1及び第2スキームでソースガスをバルシングすれば第1実施形態と同様にALDモードとCVDモードとが結びつくので、膜蒸着速度を従来より向上させることができる。さらに、CVDモードが結びつくにもかかわらずソースガスがバルシングされる間にバジガスを半導体基板の全面に続けて流すようになるので、ALD工程水準の低温でも障壁金属膜内の不純物含有量を一定の水準以下に維

持させることが可能になる。あわせて、前記第1実施形態のように第1ないし第3ソースガスをバルシングした後で不純物除去ガスを追加してバルシングすることもある。このような場合、障壁金属膜内の不純物含有量をより一層減少させることができるようになる。

【0047】一方、TiAlN膜を障壁金属膜として形成する場合において、前記第2実施形態の応用は本発明が属する技術分野にて通常の知識を持った者に当然であるのでこれに関する詳細な説明は省略する。

#### 【0048】

【発明の効果】本発明の一側面によれば、障壁金属膜をALDモードとCVDモードとを結合させて形成するので、ALDモードだけで障壁金属膜を形成した場合より膜蒸着速度を増加させることができる。しかも、工程進行中に半導体基板の全面にバジガスを続けて流すゆえにCVD方法のメカニズムがALD方法のメカニズムと低温にて結びついたにもかかわらず、不純物が膜内に封入されることが緩和される。

【0049】本発明の他の側面によれば、障壁金属膜をALDモードだけで形成するとしても不純物除去ガスを追加してバルシングするようになるので、ソースガスのバルシングに対する工程レシビを膜蒸着速度の増加方向に変化させることができる自由度が増加する。換言すれば、ソースガスのバルシングに対する工程レシビの変更でもたらされる膜内の不純物の含有量増加は不純物除去ガスの追加バルシングで緩和されるのである。これにより、ALDモードだけで障壁金属膜が形成するにしても、不純物の含有量増加を遮断した状態にて障壁金属膜の蒸着速度を向上させることが可能になる。

【0050】以上は図面を参考にして本発明に対する望ましい実施形態を詳細に説明した。しかし、本発明はこれに限定されるのではなく、本発明の技術的思想の範囲内で当分野の通常の知識でその変形や改良が可能である。

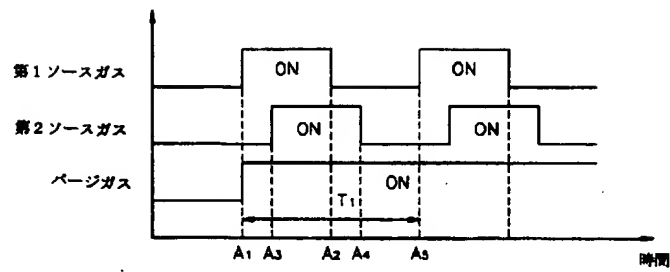
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態による原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜製造方法におけるガス供給スキームを図示したグラフである。

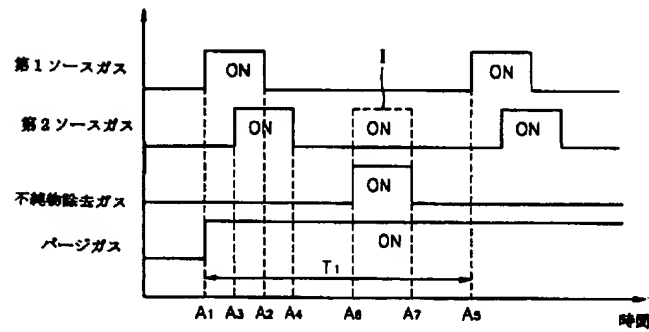
【図2】本発明の第1実施形態による原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜製造方法における他のガス供給スキームを図示したグラフである。

【図3】本発明の第2実施形態による原子層蒸着方法を利用した障壁金属膜製造方法におけるガス供給スキームを図示したグラフである。

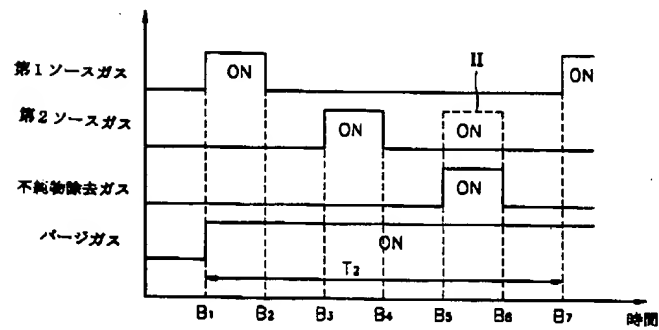
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 林 ▲げん▼ 錫  
大韓民国京畿道龍仁市器興邑農書里7-1  
番地 月桂樹棟804号

(72)発明者 崔 吉 鉉  
大韓民国京畿道城南市盆唐区盆唐洞セッビ  
ヨルマウル 友邦アパート302棟602号  
Fターム(参考) 4K030 AA02 AA03 AA13 BA18 BA38  
CA04 CA12 JA11 JA12  
4M104 BB30 BB32 BB33 BB35 DD31  
HH13



**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**Bibliography.**

---

(19) [Country of Issue] Japan Patent Office (JP)  
(12) [Official Gazette Type] Open patent official report (A)  
(11) [Publication No.] JP,2001-303251,A (P2001-303251A)  
(43) [Date of Publication] October 31, Heisei 13 (2001. 10.31)  
(54) [Title of the Invention] The manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method.  
(51) [The 7th edition of International Patent Classification]  
G23C 16/44  
H01L 21/285  
301  
[FI]  
G23C 16/44                    A  
H01L 21/285                    Z  
301    R  
[Request for Examination] Un-asking.  
[The number of claims] 17.  
[Mode of Application] OL.  
[Number of Pages] 8.  
(21) [Filing Number] Application for patent 2001-59969 (P2001-59969)  
(22) [Filing Date] March 5, Heisei 13 (2001. 3.5)  
(31) [Priority Document Number] 00P20996.  
(32) [Priority Date] April 20, Heisei 12 (2000. 4.20)  
(33) [Country Declaring Priority] South Korea (KR)  
(71) [Applicant]  
[Identification Number] 390019839.  
[Name] 3 star electronic incorporated company.  
[Address] South Korean \*\*\*\*\* Suibara 8 \*\*\*\*\* 416.  
(72) [Inventor(s)]  
[Name] \*\* \*\* Phase.  
[Address] The 371 to 1st South Korean \*\*\*\*\* Suibara 8 \*\*\*\*\* 3 star 103-

building apartment No. 1708.

(72) [Inventor(s)]

[Name] \*\* in addition -- Example.

[Address] The 1069th South Korean soul special municipality \*\*\*\*\*  
15-building apartment No. 202.

(72) [Inventor(s)]

[Name] Wood \*\*\*\* Tin.

[Address] The seven to 1st South Korean \*\*\*\*\* Laurel  
building No. 804.

(72) [Inventor(s)]

[Name] \*\* \*\* \*\*.

[Address] South Korean \*\*\*\*\* Jonan \*\*\*\*\* SEBBYORUMAURU Tomokuni  
302-building apartment No. 602.

(74) [Attorney]

[Identification Number] 100072349.

[Patent Attorney]

[Name] Hatta Mikio (besides four persons)

[Theme code (reference)]

4K030.

4M104.

[F term (reference)]

4K030 AA02 AA03 AA13 bus-available18 bus-available38 CA04 CA12 JA11 JA12.

4M104 BB30 BB32 BB33 BB35 DD31 HH13.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

Summary.

---

(57) [Abstract]

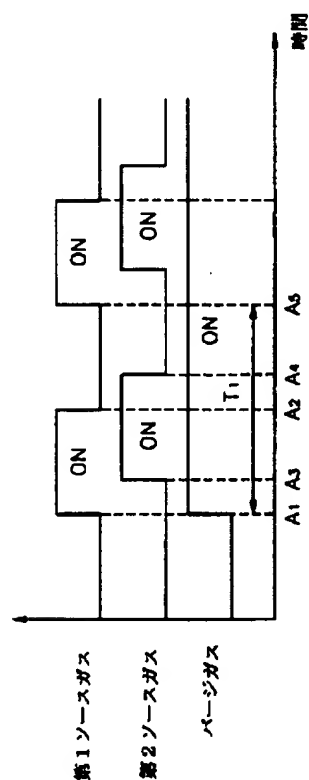
[Technical problem] The manufacture method of a barrier-metal film of having used

the atomic-layer vacuum evaporation method is offered.

[Means for Solution] It is A2 time from A1 point in time to the whole surface of the semiconductor substrate by which loading was carried out to the chamber of atomic-layer vacuum evaporation equipment. A4 time carries out the pulsing of the stage which carries out the pulsing of the 1st source gas, and the aforementioned 1st source gas and the 2nd source gas which reacts from A3 point in time all over the aforementioned semiconductor substrate, and although the stage which forms the barrier-metal film of predetermined thickness is included, A3 is characterized by it being later than A1 or being the same, and being earlier than A2 or being the same.

---

[Translation done.]



---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] It is the manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method characterized by A3 being later than A1 although it is \*\* characterized by providing the following, or it being the same, and being earlier than A2 or being the same. (a) The stage where A2 time carries out the pulsing of the 1st source gas from A1 point in time all over the semiconductor substrate by which loading was carried out to the chamber of atomic-layer vacuum evaporation equipment. (b) The stage which A4 time carries out the pulsing of the aforementioned 1st source gas and the 2nd source gas which reacts from A3 point in time all over the aforementioned semiconductor substrate, and forms the barrier-metal film of predetermined thickness.

[Claim 2] The above A4 is the manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method according to claim 1 characterized by being later than A2 or being the same.

[Claim 3] The manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method according to claim 1 characterized by it being earlier than A1 all over the aforementioned semiconductor substrate, or passing purge gas from from when the same.

[Claim 4] The manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method according to claim 1 characterized by it being later [ than A1 ] earlier than A3 all over the aforementioned semiconductor substrate, or passing purge gas from from when the same.

[Claim 5] For the aforementioned 2nd source gas, the aforementioned 1st source gas is the manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method according to claim 1 characterized by including nitrogen, including a halogen group element and the metallic element of a high-melting point.

[Claim 6] The manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method according to claim 1 characterized by including further the stage of passing purge gas all over the predetermined-time (c1) aforementioned semiconductor substrate after the (aforementioned b) stage.

[Claim 7] The manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method according to claim 6 which makes 1 cycle a gas supply scheme including the above (a) and the (b) stage, and a stage (c1), and is

characterized by repeating the aforementioned cycle in order to form a barrier-metal film in desired thickness.

[Claim 8] The manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method according to claim 1 characterized by including further the stage which carries out the pulsing of the impurity removal gas, passing purge gas all over the aforementioned semiconductor substrate in order to remove the impurity enclosed in the barrier-metal film of the aforementioned (c2) predetermined thickness after the (aforementioned b) stage.

[Claim 9] The aforementioned impurity removal gas is the manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method according to claim 8 characterized by being NH<sub>3</sub> gas.

[Claim 10] The manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method according to claim 8 which makes 1 cycle a gas supply scheme including the above (a) and the (b) stage, and a stage (c2), and is characterized by repeating the aforementioned cycle in order to form a barrier-metal film in desired thickness.

[Claim 11] A1 and A2 are the manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method according to claim 1 characterized by being the same as that of A3 and A4, respectively.

[Claim 12] It is the manufacture method of a barrier-metal film of B3 being later than B-2, and having used the atomic-layer vacuum evaporation method characterized by B5 being later than B4 although it is \*\* characterized by providing the following. (a) The stage where B-2 time carries out the pulsing of the 1st source gas from B1 point in time all over the semiconductor substrate by which loading was carried out to the chamber of atomic-layer vacuum evaporation equipment. (b) The stage which B4 time carries out the pulsing of the aforementioned 1st source gas and the 2nd source gas which reacts from B3 point in time all over the aforementioned semiconductor substrate, and forms the barrier-metal film of predetermined thickness. (c) The stage where B6 time carries out the pulsing of the impurity removal gas from B5 point in time all over the aforementioned semiconductor substrate in order to remove the impurity contained in the aforementioned barrier-metal film.

[Claim 13] The manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method according to claim 12 characterized by it being earlier than B1 all over the aforementioned semiconductor substrate, or passing purge gas from from when the same.

[Claim 14] The manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method according to claim 12 characterized by it being later [ than B1 ] earlier than B-2 all over the aforementioned semiconductor substrate, or passing purge gas from from when the same.

[Claim 15] For the aforementioned 2nd source gas, the aforementioned 1st source gas is the manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer

vacuum evaporation method according to claim 12 characterized by including nitrogen, including a halogen group element and the metallic element of a high-melting point.

[Claim 16] The manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method according to claim 12 which makes 1 cycle a series of gas supply schemes including the aforementioned (a) stage or the (c) stage, and is characterized by repeating the aforementioned cycle in order to form a barrier-metal film in desired thickness.

[Claim 17] The aforementioned impurity removal gas is the manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method according to claim 12 characterized by being NH<sub>3</sub> gas.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of a semiconductor device, and relates to the manufacture method of a barrier-metal film of having used the atomic-layer vacuum evaporation method in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In manufacture of a semiconductor device, the matter film which adjoins in order to suppress the counter diffusion and the chemical reaction between the matter films which adjoin mutually is not contacted directly, and barrier-metal films (a TiN film, a TaN film, WN film, etc.) may be indirectly contacted as a medium. For example, it comes to make a barrier-metal film usually intervene between the lower electrode of a capacitor, and a contact plug in manufacture of a semiconductor memory element with COB (Capacitor Over Bitline) structure between the insulator layers of a capacitor dielectric film, the up inter-electrode one of a

capacitor and an electric conduction line, beer contact between the insulator layers of the circumference, and its circumference etc.

[0003] However, when the surface topology (topology) of the vacuum evaporationo-ed front face (a barrier-metal film means the matter film front face by which vacuum evaporationo is carried out) where the vacuum evaporationo of the barrier-metal film is carried out increases beyond a limitation and manufactures a barrier-metal film by the physical vacuum evaporationo method like the sputtering method as the degree of integration of a semiconductor device increases recently, there is a trouble that the level difference application nature of a barrier-metal film becomes low. Therefore, in order for surface topology to form a barrier-metal film in a large vacuum evaporationo-ed front face, it comes to need the process excellent in level difference application nature. Thereby, the manufacturing process of the barrier-metal film (henceforth a "CVD-barrier-metal film") by the chemistry gaseous-phase vacuum evaporationo (CVD) method was proposed.

[0004] The manufacturing process of a CVD-barrier-metal film uses the precursor with which a halogen group element usually like Cl as metal source gas was contained. While the manufacturing process of the aforementioned CVD-barrier-metal film has the advantage which can carry out the vacuum evaporationo of the barrier-metal film early, out of a barrier-metal film, the halogen group element contained in the precursive inside of the body escapes from it, and does not come out at all, but it has the demerit which remains in a film as an impurity. Thus, since the halogen group element which comes to remain as an impurity in a barrier-metal film causes the corrosion of a contiguity matter film (for example, electric conduction line which consists of aluminum), it may make the specific resistance of the barrier-metal film itself increase. Therefore, although it is required that the content of the halogen group element which remains in a barrier-metal film should be reduced, and the specific resistance of the barrier-metal film itself should be lowered, the manufacturing process of a CVD-barrier-metal film must carry out at temperature high for that. For example, in order to obtain the specific resistance below 200micro ohm-cm in the manufacturing process of the CVD-barrier-metal film which uses  $\text{TiCl}_4$  as metal source gas, the vacuum evaporationo temperature of 675 degrees C of minimum is needed. However, if it comes to manufacture a barrier-metal film at the high vacuum evaporationo temperature of 600 degrees C or more, the thermal budget (thermalbudget) of the ground layer formed in the bottom of a barrier-metal film will become large, and it will come to be accompanied by subordinate troubles, like thermal stress arises. Especially the manufacturing process of the CVD-barrier-metal film performed at low temperature since the vacuum evaporationo temperature of 500 degrees C or less is required in order to apply a CVD-barrier-metal film to Si contact or beer contact is indispensable. Although there is the method of adding MH (methyl hydrazine) further in metal source gas as low-temperature-evaporation technology which uses metal source gas like  $\text{TiCl}_4$ , there is demerit from which the level

difference application nature of a barrier-metal film falls in this case.

[0005] Thus, there is a manufacturing process of the MOCVD-barrier-metal film with which the precursor of organic-metal systems, such as TDEAT (tetrakis diethyl amino Ti) and TDMAT (tetrakis dimethylamino Ti), is used by law on the other hand in order to solve the problem of the manufacturing process of a CVD-barrier-metal film which uses metal source gas like  $\text{TiCl}_4$  as a precursor. The manufacturing process of the aforementioned MOCVD-barrier-metal film has the advantage in which it is possible to perform a process at low temperature from the manufacturing process of a CVD-barrier-metal film, without generating the trouble by Cl. However, carbon is enclosed so much as an impurity in the film, and a MOCVD-barrier-metal film shows high specific resistance, and has the demerit in which level difference application nature is poorer than the barrier-metal film manufactured as a precursor using metal source gas like  $\text{TiCl}_4$ .

[0006] As other methods for solving the problem of the manufacturing process of a CVD-barrier-metal film which uses metal source gas like  $\text{TiCl}_4$  for a precursor, after forming a barrier-metal film, there is the method of carrying out Flushing of the whole surface of a semiconductor substrate by impurity removal gas. However, the flow rate of the impurity removal gas which carries out Flushing by this method has the demerit on which a long time starts controlling process conditions, such as a pressure in a chamber, since it is a ten number or hundreds times, and whole process time is extended from the flow rate of the reactant gas used into a CVD process.

[0007] On the other hand, as other methods for conquering the trouble by Cl, the formation method of the barrier-metal film by the atomic-layer vacuum evaporation method (ALD) is tried. However, when an evaporation rate is not much slow for applying to the manufacturing process of the semiconductor device as which mass production method is required since only chemical adsorption is used as a vacuum evaporation mechanism while it has the advantage in which process advance is possible, at low temperature, although the formation method of the barrier-metal film by the conventional ALD method reduces the content of Cl from the CVD method, \*\*\*\* has demerit. although a film evaporation rate probably changes with process conditions when forming for example, a TiN film by the chemistry gaseous-phase vacuum evaporation method -- 100A of divisors, and min -- it is -- when it receives and forms by the conventional ALD method, the film evaporation rate has the demerit [ evaporation rate / film ] of being relative very late, compared with under 100A / min, and the chemistry gaseous-phase vacuum evaporation method

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical technical problem in which this invention tends to succeed is offering the barrier-metal film manufacture method of having used the ALD method which can raise a film evaporation rate conventionally.

[0009] Other technical technical problems in which this invention tends to succeed are offering the barrier-metal film manufacture method of having used the ALD



method by which an impurity's is conventionally enclosed few in a film.

[0010] Other technical technical problems in which this invention tends to succeed are offering the barrier-metal film manufacture method of it not only being able to raising a film evaporation rate conventionally, but having used the ALD method by which an impurity's is enclosed few in a film.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The barrier-metal film manufacture method of having used the ALD method by this invention for attaining the aforementioned technical technical problem (a) The stage where A2 time carries out the pulsing of the 1st source gas from A1 point in time all over the semiconductor substrate by which loading was carried out to the chamber of atomic-layer vacuum evaporatio equipment, And A4 time carries out the pulsing of the 1st source gas of (b) above, and the 2nd source gas which reacts from A3 point in time all over the aforementioned semiconductor substrate, and although the stage which forms the barrier-metal film of predetermined thickness is included, A3 is characterized by it being later than A1 or being the same, and being earlier than A2 or being the same.

[0012] The above A4 is slower than A2, or is desirable. [ of the same thing ]

[0013] It is earlier than A1 all over the aforementioned semiconductor substrate, or when the same, purge gas can be passed from from.

[0014] All over the aforementioned semiconductor substrate, it is later than A1 and is earlier than A3, or when the same, purge gas can be passed from from.

[0015] The stage which carries out the pulsing of the impurity removal gas can be included further, passing purge gas all over the (c) predetermined-time aforementioned semiconductor substrate after the aforementioned 2nd source gas pulsing stage.

[0016] In order to form the aforementioned barrier-metal film in desired thickness, the aforementioned cycle can be repeated by making a series of gas supply schemes including the aforementioned (a) stage or the (c) stage into 1 cycle.

[0017] The aforementioned impurity removal gas is ammonia gas, and it deals in it.

[0018] In the aforementioned 1st source gas, the aforementioned 2nd source gas can contain a nitrogen element including a halogen group element and the metallic element of a high-melting point. The aforementioned purge gas is inert gas like argon gas, and it deals in it.

[0019] the [ the above 1st and ] -- it is mutually the same at the pulsing start [ of 2 source gas ], and pulsing end time, and deals in it If it puts in another way, A1 and A2 will be the same as that of A3 and A4 respectively, and it will deal in them.

[0020] The barrier-metal film manufacture method of having used the atomic-layer vacuum evaporatio method by this invention for attaining a technical technical problem besides the above (a) The stage where B-2 time carries out the pulsing of the 1st source gas from B1 point in time all over the semiconductor substrate by which loading was carried out to the chamber of atomic-layer vacuum evaporatio

equipment, (b) B4 time carries out the pulsing of the aforementioned 1st source gas and the 2nd source gas which reacts from B3 point in time all over the aforementioned semiconductor substrate. Although the stage where B6 time carries out the pulsing of the impurity removal gas from B5 point in time all over the aforementioned semiconductor substrate is included in order to remove the stage which forms the barrier-metal film of predetermined thickness, and the impurity contained in the barrier-metal film of the (c) aforementioned predetermined thickness B3 is later than B-2, and B5 is characterized by being later than B4.

[0021] It is earlier than B1 all over the aforementioned semiconductor substrate, or when the same, purge gas can be passed from from.

[0022] All over the aforementioned semiconductor substrate, it is later than B1 and is quicker than B-2, or when the same, purge gas can be passed from from.

[0023]

[Embodiments of the Invention] The desirable operation gestalt about the barrier-metal film manufacture method of having used the ALD method by this invention with reference to the appended drawing hereafter is explained in detail. However, the operation gestalt of this invention can deform into other various forms, and it must not be interpreted as the range of this invention being limited to the operation gestalt explained below. The explanation which referred to the following drawings is offered in order to explain this invention to those who had average knowledge in the industrial related technical field more completely.

[0024] The manufacture method of a barrier-metal film of having used the ALD method by the 1st operation gestalt of the <1st operation gestalt> this invention carries out loading of the semiconductor substrate (not shown) to the chamber (not shown) of ALD equipment first. Opening which has a predetermined aspect ratio in the aforementioned semiconductor substrate may be formed. Electric conduction lines, such as a WORD line and the bit line, a contact plug, beer contact, a capacitor up electrode, etc. are formed in the aforementioned opening at a consecutiveness process. a scheme which is illustrated by drawing 1 after loading of the semiconductor substrate is carried out -- the [ the 1st and ] -- 2 source gas and purge gas are supplied in a chamber

[0025] On the other hand, a barrier-metal film consists of a compound more than the 2 yuan system which usually contains a refractory metal and nitrogen. As a typical example of such a barrier-metal film, a TiN film is formed as a barrier-metal film with the 1st operation gestalt described below the place which can mention TiN.

[0026] The pulsing of the 1st source gas is carried out A2 time continuing and passing purge gas all over a semiconductor substrate from A1 point in time first, if drawing 1 is referred to concretely. Here, the aforementioned 1st source gas by which pulsing was carried out comes to be adsorbed chemically and physically by the surface topology of the whole surface of a semiconductor substrate. On the other hand, since it comes to pass purge gas all over a semiconductor substrate while the pulsing of the

aforementioned 1st source gas is carried out, among the 1st source gas by which it adsorbed physically, a part is removed by purge gas and discharged by the chamber exterior. On the other hand, it is A1 when passing the aforementioned purge gas in drawing 1. However, it is earlier than A1 time, or since the aforementioned purge gas is continuously passed [ from ] when the same, it is later than A1 time, earlier than A3 time, or when the same, it may be passed [ from ] continuously.

[0027] As the aforementioned 1st source gas, the gas which contains the metallic element (Ti) of a high-melting point among the composition elements of a barrier-metal film (TiN) is used. For example,  $\text{TiCl}_4$  gas is used as the aforementioned 1st source gas. Of course, if it can react with the 2nd source gas by which pulsing is carried out by consecutiveness, Ti being included besides  $\text{TiCl}_4$  gas, naturally any matter can be used as the aforementioned 1st source gas to those who had the usual knowledge in the technical field to which this invention belongs. For example, metal organic system gas, such as TDMAT and TDEAT, is used as the 1st source gas, and it gets. Inert gas like an argon as the aforementioned purge gas is used (below the same).

[0028] Subsequently, the pulsing of the 1st source gas and the 2nd source gas which can react is carried out, A4 time passing purge gas all over a semiconductor substrate from A3 point in time. However, A3 is later than A1, or it is the same and is the same than A2 in whether it is early, or is the same, and A4 is later than A2 ( $A1 \leq A3 \leq A2$ ,  $A2 \leq A4$ ,  $A1 \neq A2$ , and  $A3 \neq A4$ ). If it puts in another way, pulsing will stop the aforementioned 2nd source gas at the same time it ends while ending before supply of the 1st source gas was completed at least or after having begun to carry out pulsing all over the semiconductor substrate and completing the pulsing of the 1st source gas or. After carrying out the pulsing of the aforementioned 2nd source gas, only purge gas is passed for A5 time all over a semiconductor substrate from A4 point in time, and the exterior of a chamber is made to discharge the by-product derived at the reaction of the 1st source gas and the 2nd source gas. although a drawing did not illustrate concretely on the other hand -- the case of  $A1=A3$  and  $A2=A4$  -- the [ the 1st and ] -- the pulsing of the 2 source gas is carried out simultaneously the same time

[0029] As the aforementioned 2nd source gas, the gas containing the nonmetallic element (N) of a barrier-metal film (TiN) is used. For example,  $\text{NH}_3$  gas is used as the aforementioned 2nd source gas. of course -- if it is what there are the aforementioned 1st source gas and reactivity and contains the nitrogen element as the aforementioned 2nd source gas besides  $\text{NH}_3$  gas -- what thing -- be -- those to whom it being used and getting had the usual knowledge in the technical field to which this invention belongs -- obvious -- it is . For example,  $\text{N}_2$  can also be used as the 2nd source gas.

[0030] if the pulsing of the 2nd source gas is carried out by the above schemes, do the mechanism of a barrier-metal film (TiN) more than this only in ALD mode (it is

here and only the 1st source gas by which ALD mode was adsorbed chemically all over a semiconductor substrate means the case where it reacts with the 2nd source gas) -- there is nothing -- coming . Because, it is for the pulsing of the aforementioned 2nd source gas to begin in the state where the 1st source gas by which it adsorbed physically all over the semiconductor substrate is not completely removed by purge gas. Thereby, not only the 1st source gas by which the 2nd source gas was chemically adsorbed all over the semiconductor substrate but the 1st source gas by which it adsorbed physically comes to react. Therefore, the thing which it adsorbed chemically all over the semiconductor substrate among the 1st source gas . The portion which is not removed by purge gas among the 1st source gas by which it came to react with the 2nd source gas in ALD mode, and adsorbed physically It comes to react with the 2nd source gas in CVD mode (here, CVD mode means the case where the 1st source gas by which it adsorbed physically all over the semiconductor substrate reacts with the 2nd source gas). Consequently, when the CVD mode in which the advantage and evaporation rate in ALD mode which offer level difference application nature 100% are quick is connected mutually organically, it can raise the evaporation rate of a barrier-metal film (TiN) from the conventional method, level difference application nature maintaining 100% substantially. the improvement in an evaporation rate of such a barrier-metal film (TiN) film raises the productivity of a semiconductor device -- obvious -- it is .

[0031] Since the impurity (Cl) content in a film increased when the vacuum evaporation of the barrier-metal film (TiN) was carried out by the process which advances only in CVD mode like the CVD method on the other hand, it already explained that an elevated-temperature process is required. the [ however, / while the 1st source gas and the 2nd source gas react with the 1st operation gestalt (at A3 point in time to the A4 time) ] -- after completing the pulsing of 2 source gas, the impurity gas (HCl, TiCl<sub>x</sub>) derived from the reaction by-product by the method which purges the whole surface of a semiconductor substrate by predetermined-time inert gas (at A4 point in time to the A5 time) is discharged to the chamber exterior . Consequently, the problem which an impurity (Cl) falls out, does not come out at all within the film by which vacuum evaporation was carried out, and is enclosed in a film is prevented. That is, in order to usually reduce the content of an impurity, in spite of having connected with the mechanism of the ALD method the mechanism of the CVD method by which an elevated temperature is demanded, the low-temperature process (for example, for 450 degrees C or 500 degrees C) of a ALD mode level becomes possible. The thermal budget of the ground film which exists in the lower part of a barrier-metal film not only decreases by this, but induction of the mechanical stress by thermal stress is prevented.

[0032] With the 1st operation gestalt, from A1 point in time to A5 time is 1 cycle (T1), and in order to form a barrier-metal film in desired thickness, the number of times of predetermined should just repeat the aforementioned cycle (T1). the thickness of the

TiN film formed in 1 cycle at this time -- the [ the 1st and ] -- it is adjusted by the process recipe of 2 source gas, purge gas, and impurity removal gas

[0033] On the other hand, in order to prevent more clearly that an impurity (Cl) is enclosed in a barrier-metal film (TiN) in the aforementioned 1st operation gestalt, the pulsing stage of impurity removal gas can be provided further.

[0034] That is, after carrying out the pulsing of the 2nd source gas so that it may be illustrated by drawing 2, where purge gas is passed all over a semiconductor substrate, A7 time can carry out the pulsing of the impurity removal gas from A6 point in time. the aforementioned impurity removal gas -- the [ the 1st and ] -- the operation which reacts to the reaction time between 2 source gas with the impurity enclosed in the barrier-metal film (for example, reduction reaction), and makes it discharge outside is carried out And 10A or about 20A, and since the thickness of the barrier-metal film formed passing through A4 time from A1 time is very thin, impurity removal gas may spread easily in a film, and the reaction of an impurity and impurity removal gas is easy for it. Therefore, after completing manufacture of a barrier-metal film, it becomes possible to remove an impurity (Cl) compared with the conventional method that Flushing of impurity removal gas removes an impurity, by the barrier-metal film formed at least by the 1 cycle (T1) relative very small flow rate. Thus, if the pulsing stage of impurity removal gas is further included in the 1st operation gestalt, the impurity content in a barrier-metal film can be decreased further.

[0035] NH<sub>3</sub> gas is used as the aforementioned impurity removal gas. In such a case, since the matter kind of the aforementioned 2nd source gas and impurity removal gas is the same, it is not necessary to add the gas supply line for impurity removal gas supply to the chamber of atomic-layer vacuum evaporatio~~no~~ equipment, and to install it. Namely, the pulsing of impurity removal gas adds A7 time from A6 point in time, and should just carry out the pulsing (refer to 1) of the 2nd source gas further at once. of course -- the case where matter other than NH<sub>3</sub> gas is used as impurity removal gas -- the [ the 1st and ] -- the line of a gas supply line being required which supplies 2 source gas is natural separately NH<sub>3</sub> by which pulsing was carried out as impurity removal gas all over the semiconductor substrate reacts like the impurity (Cl) which was spread by the barrier-metal film formed passing through A4 time from A1 time, and was contained in the film, and the following chemical formula, and makes an impurity (Cl) discharge out of a barrier-metal film in the form of gas (HCl).

[0036]  $\text{TiN}_x\text{Cl}_y(\text{S}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{TiN}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{g})$

The aforementioned impurity removal gas is not limited only to NH<sub>3</sub> gas, but if it is the matter which reacts with an impurity (Cl) and can form a gas-like compound, anythings will be used as the aforementioned impurity removal gas, and they will deal in it. When matter other than NH<sub>3</sub> is used as impurity removal gas, naturally the impurity (Cl) contained in the barrier-metal film by different mechanism from what was shown with the aforementioned chemical formula is removed.

[0037] The 2nd operation gestalt by the <2nd operation gestalt> this invention offers

the technical means which can decrease the content of an impurity further from the barrier-metal film manufacture method of having used the conventional ALD method. Uniting, the aforementioned 2nd operation gestalt also offers the technical means which it not only can decrease the content of an impurity, but can raise the evaporation rate of a barrier-metal film. The 2nd operation gestalt is related when forming a TiN film as a barrier-metal film like the aforementioned 1st operation gestalt. [0038] If drawing 3 is referred to, the 2nd operation gestalt by this invention will carry out loading of the semiconductor substrate (not shown) to the chamber (not shown) of atomic-layer vacuum evaporatio equipment first like the aforementioned 1st operation gestalt. And the pulsing of the 1st source gas is carried out, B-2 time passing purge gas all over the aforementioned semiconductor substrate from B1 point in time. Then, the surface topology of the whole surface of a semiconductor substrate adsorbs chemically [ the 1st source gas ] and physically. The time of passing purge gas is illustrated by drawing 3 with B1. However, when the same, it can also pass [ from ], it is earlier than B1, or it is [ purge gas is later than B1, ] earlier than B-2, or when the same, it may be passed [ from ]. Subsequently, the 1st source gas by which B3 time passes only purge gas all over a semiconductor substrate from B-2 point in time, and it is physically adsorbed to it is removed. The pulsing of the 2nd source gas is carried out B4 time passing purge gas all over a semiconductor substrate from B3 point in time, after doing so. The exterior of a chamber is made to discharge the by-product which passed only purge gas from B4 time all over the semiconductor substrate till B5 point in time to the degree, and was generated at the reaction of the 1st source gas and the 2nd source gas in it. Subsequently, the pulsing of the impurity removal gas is carried out, B6 time passing purge gas all over a semiconductor substrate from B5 point in time. Thus, if the pulsing of the impurity removal gas is carried out, an impurity will be removed from the barrier-metal film formed by the gas supply scheme of B1 point in time to B4 time. Then, the by-product which passed purge gas from B6 time all over the semiconductor substrate till B7 point in time, and was induced at the reaction of impurity removal gas and an impurity is discharged to the exterior of a chamber. Thus, the 1st operation gestalt already explained the mechanism by which an impurity is removed from a barrier-metal film by carrying out the pulsing of the impurity removal gas. Here, the matter which can be used as the 1st source gas, the 2nd source gas, and impurity removal gas is substantially [ as the case of the aforementioned 1st operation gestalt ] the same.

[0039] On the other hand, when the matter kind of the aforementioned 2nd source gas and impurity removal gas is the same, it is not necessary like the 1st operation gestalt to add the gas supply line for impurity removal gas supply to the chamber of atomic-layer vacuum evaporatio equipment, and to install it. Namely, the pulsing of impurity removal gas adds B6 time from B5 point in time, and should just carry out the pulsing (refer to II) of the 2nd source gas once again. of course -- the case where matter other than NH3 gas is used as impurity removal gas -- the [ the 1st and ] -- a

gas supply line is separately [ the line which supplies 2 source gas ] required -- it is natural

[0040] What is necessary is in the case of the 2nd operation gestalt by this invention, for from B1 point in time to B7 time to be 1 cycle (T2), and just to repeat the aforementioned cycle (T2), in order to form a barrier-metal film in desired thickness. Since this operation gestalt adds and carries out the pulsing of the impurity removal gas after carrying out the pulsing of the 2nd source gas, the impurity content in a barrier-metal film can be further decreased from before.

[0041] On the other hand, if the process recipe to the pulsing of the 1st source gas and the 2nd source gas is usually adjusted even if it sets aside the impurity content in a barrier-metal film, it can adjust the evaporation rate of a barrier-metal film. For example, if the supply flow rate of the 1st source gas and the 2nd source gas is adjusted with a predetermined method, the evaporation rate of a barrier-metal film can be made to increase. By the way, since the impurity content in a barrier-metal film increases in such a case, a limitation is to change the pulsing recipe of the 1st source gas and the 2nd source gas in the direction which raises a film evaporation rate. However, with this operation gestalt, since impurity removal gas is added and it comes to carry out pulsing even though it makes the impurity content in a barrier-metal film increase by adjusting the process recipe to the pulsing of the 1st source gas and the 2nd source gas, in order to raise a film evaporation rate even if, it becomes possible to raise the evaporation rate of a barrier-metal film, without making the content of an impurity increase. if it puts in another way -- the [ the 1st and ] -- the regulation flexibility of the pulsing recipe of 2 source gas increases

[0042] the above -- the [ of this invention / the 1st and ] -- the case where the technical thought of 2 yuan by 2 operation gestalten was applied to manufacture of TiN of the barrier-metal film of a system was explained in detail. However, the barrier-metal film with which this invention is applied is not limited only to a TiN film. For example, this invention is applicable to other manufactures of the barrier-metal film of a 2 yuan system of a TaN film, WN film, an AlN film, a CrN film, BN film, etc. thus, those to whom kind selection of the gas used as the 1st source gas, the 2nd source gas, and impurity removal gas had the usual knowledge in the technical field to which this invention belongs when this invention was applied to the barrier-metal film manufacture of those other than a TiN film -- obvious -- it is .

[0043] For example, when forming an AlN film as a barrier-metal film, AlCl<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, and NH<sub>3</sub> gas can be used, respectively as the 1st source gas, the 2nd source gas, and impurity removal gas. of course, those to whom it had the usual knowledge that the 1st source gas, the 2nd source gas, and impurity removal gas are not limited to this in the technical field to which this invention belongs -- obvious -- it is .

[0044] Furthermore, this invention can be applied also to the barrier-metal film manufacture more than a 3 yuan system, without limiting the application field of 2 yuan only to manufacture of the barrier-metal film of a system. For example, this

invention is applicable also to manufacture of a TiBN film, a TaBN film, a TiAlN film, a TaAlN film, a TiSiN film, a TaSiN film, a TiCN film, WBN, etc.

[0045] for example, the state where purge gas was passed all over the semiconductor substrate when a TiAlN film was formed as a barrier-metal film and the aforementioned 1st operation gestalt was applied -- the [ the 1st source gas (for example,  $\text{TiCl}_4$ ), the 2nd source gas (for example, TMA (TriMethyl Aluminum)), and ] -- the pulsing of the 3 source gas (for example,  $\text{NH}_3$ ) can be carried out by the following schemes C2 time assumes the following and 1st source gas to be that to which the 2nd source gas was carried out from C3 point in time to C4 time, and the pulsing of the 3rd source gas was carried out from C5 point in time to C6 time from C1 point in time.

[0046] 1 cycle is constituted. the 1st -- scheme  $C1 \leq C3 \leq C2$  and  $C1 \leq C5 \leq C2$  -- the 2nd -- scheme  $C1 \leq C3 \leq C2$  and  $C3 \leq C5 \leq C4$  -- the above schemes -- the [ the 1st or ], if predetermined-time purge gas is passed all over a semiconductor substrate after carrying out the pulsing of the 3 source gas In order to form a barrier-metal film (TiAlN film) in desired film thickness, the aforementioned cycle is carried out repeatedly [ number-of-times of predetermined ]. Thus, since ALD mode and CVD mode will be connected like the 1st operation gestalt if the pulsing of the source gas is carried out by the above 1st and the 2nd scheme, a film evaporation rate can be raised conventionally. Furthermore, since purge gas is continued all over a semiconductor substrate and it comes to pass it while the pulsing of the source gas is carried out, in spite of connecting CVD mode, it becomes possible to maintain the impurity content in a barrier-metal film below to the fixed level also at the low temperature of a ALD process level. It unites, and after not finding the 1st like the aforementioned 1st operation gestalt and carrying out the pulsing of the 3rd source gas, the pulsing of the impurity removal gas may be added and carried out. In such a case, the impurity content in a barrier-metal film can be further decreased now.

[0047] On the other hand, since application of the aforementioned 2nd operation gestalt is natural to those who had the usual knowledge in the technical field to which this invention belongs when forming a TiAlN film as a barrier-metal film, the detailed explanation about this is omitted.

[0048]

[Effect of the Invention] Since according to the unilateral side of this invention ALD mode and CVD mode are combined and a barrier-metal film is formed, a film evaporation rate can be made to increase from the case where a barrier-metal film is formed only in ALD mode. And since purge gas was continued and passed all over the semiconductor substrate during process advance, in spite of having connected the mechanism of the CVD method at the mechanism and low temperature of the ALD method, it is eased that an impurity is enclosed in a film.

[0049] Though a barrier-metal film is formed only in ALD mode, since according to other sides of this invention impurity removal gas is added and it comes to carry out



pulsing, the flexibility which can be changed in the increase direction of a film evaporation rate increases the process recipe to the pulsing of source gas. If it puts in another way, the increase in a content of the impurity in the film with which the change of a process recipe to the pulsing of source gas is also hung down will be eased by the additional pulsing of impurity removal gas. Thereby, even though a barrier-metal film forms only in ALD mode, it becomes possible to raise the evaporation rate of a barrier-metal film, where the increase in a content of an impurity is intercepted.

[0050] The above referred to the drawing and explained the desirable operation gestalt over this invention in detail. However, this invention is not limited to this but the deformation and improvement are possible for it in the usual knowledge of a field for the time being within the limits of the technical thought of this invention.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a graph illustrating the gas supply scheme in the barrier-metal film manufacture method of having used the atomic-layer vacuum evaporatio~~no~~ method by the 1st operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] It is a graph illustrating other gas supply schemes in the barrier-metal film manufacture method of having used the atomic-layer vacuum evaporatio~~no~~ method by the 1st operation gestalt of this invention.

[Drawing 3] It is a graph illustrating the gas supply scheme in the barrier-metal film manufacture method of having used the atomic-layer vacuum evaporatio~~no~~ method by the 2nd operation gestalt of this invention.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

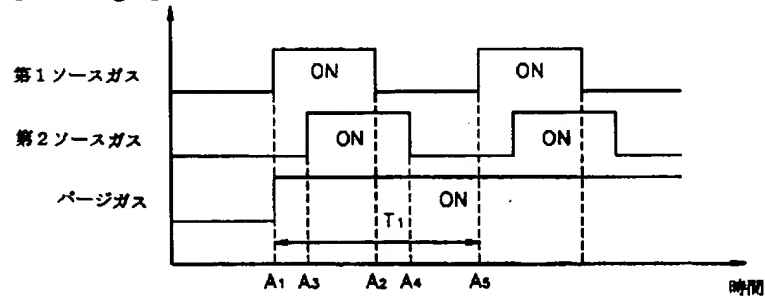
3.In the drawings, any words are not translated.

---

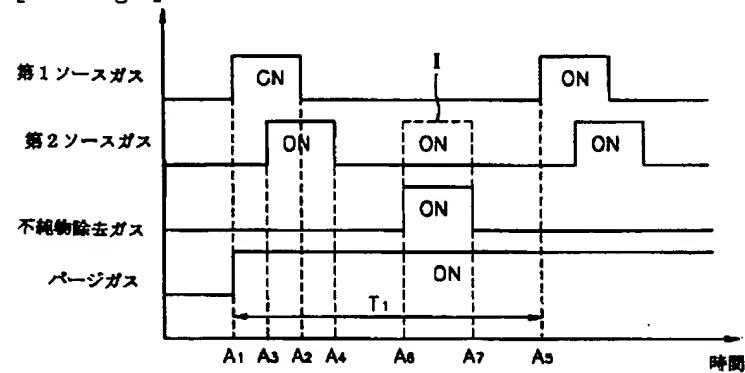
DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]